Offenlegungsschrift 29 25 859

2

11

2

Aktenzeichen:

P 29 25 859.1

Anmeldetag:

27. 6.79

43

Offenlegungstag:

22. 1.81

30 Unionspriorität:

39 39 39

6 Bezeichnung:

Wäschenachbehandlungsmittel

1

Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf

7

Erfinder:

Weber, Rudolf, 4000 Düsseldorf

20

35



"Wäschenachbehandlungsmittel"

Patentansprüche

- 5 1. Flüssiges Wäschenachbehandlungsmittel mit quartären Ammoniumverbindungen und kationischen Polysaccharid-Derivaten, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 - a) 0,5 6,0 Gew.-% textilweichmachenden Wirkstoffen, bestehend aus
- i) 40 100 Gew.-% quartären Ammoniumsalzen, ausgewählt aus den Derivaten des
 Ammoniaks und/oder des Imidazolins mit wenigstens 2 langkettigen aliphatischen Resten
 im Molekül,
 - ii) 0 60 Gew.-% eines Fettsäure/Hydroxyalkylpolyamin-Kondensationsproduktes,
 - b) 1,0 6,0 Gew.-% eines in Wasser löslichen, quartäre
 Ammoniumgruppen aufweisenden Polygalactomannanethers und
 - c) Rest: sonstige übliche Bestandteile von flüssigen Wäschenachbehandlungsmitteln.
 - 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es
- a) 1,5 6,0 Gew.-% eines textilweichmachenden quartären
 Ammoniumsalzes mit wenigstens 2
 langkettigen, vorzugsweise gesättigten aliphatischen Resten mit je
 14 bis 26, vorzugsweise 16 bis 20
 Kohlenstoffatomen im Molekül, das
 sich vom Ammoniak ableitet und
 essen Anion aus der Chlorid-,
 Bromid-, Methylsulfat-, Ethylsulfat-,
 Methan-, Ethan-, oder Toluolsulfonat

/18

umfassenden Gruppe ausgewählt ist

b) 1,0 - 6,0 Gew.-% eines in Wasser löslichen, quartäre Ammoniumgruppen aufweisenden Polygalactomannanethers

enthält.

5

- 3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es
 - a) 1,5 6,0 Gew.-% Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid
- b) 1,0 6,0 Gew.-% eines in Wasser löslichen, quartäre
 Ammoniumgruppen aufweisenden Polygalactomannanethers

enthält.

- 4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es einen quartäre Ammoniumgruppen aufweisenden Polygalactomannanether mit einem Substitutionsgrad von 0,05 bis 0,2, vorzugsweise von 0,07 bis 0,15 Ethergruppen pro Anhydrogalactomannan-Einheit enthält.
- 5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es Ether, erhältlich durch Umsetzung von Polygalactomannan (Guar) mit 2,3-Epoxypropyltrialkylammoniumsalzen, vorzugsweise 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid enthält.

25

6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens ein Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls sonstige übliche Bestandteile von flüssigen Wäschenachbehandlungsmitteln enthält.

HENKEL KGaA

- 7. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es
- 0,5 6,0, vorzugsweise 1,5 6,0 Gew.-% textilweich-machender Wirkstoff,
- 5 1,0 6,0, vorzugsweise 1,5 5,0 Gew.-% eines in Wasser löslichen, quartäre Ammoniumgruppen aufweisenden Polygalactomannanethers,
 - 0 6,0, vorzugsweise 0,5 3,0 Gew.-% Dispergatoren,
- 0 15,0, vorzugsweise 0,5 5,0 Gew.-% wasserlösliche organische Lösungsmittel,
 - O 10,0, vorzugsweise 0,3 5,0 Gew.-% sonstige übliche Bestandteile von Wäschenachbehand-lungsmitteln,

Rest

Wasser

- 15 enthält.
- Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als sonstige übliche Bestandteile wenigstens eine der folgenden Komponenten in den angegebenen, auf das gesamte Mittel bezogenen Mengen enthält:
 - 0,2 3,0 Gew.-% antimikrobieller Wirkstoff,
 0,01 1 Gew.-% Duftstoff,
 0,00001 0,05 Gew.-% Farbstoff.

4000 Düsseldorf, den 21. Juni 1979 Henkelstraße 67 HENKEL KCaA ZR-FE/Patente Dr. Ms/Zi

Patentanmeldung D 5960

"Wäschenachbehandlungsmittel"

Es ist seit langem bekannt, daß quartäre Tetraalkylammoniumverbindungen mit zwei langkettigen, i.a. C₁₆-C₁₈5 Alkylresten den gewaschenen Textilien einen weichen Griff
verleihen, wenn sie beim Wäschewaschen dem letzten Spülbad zugesetzt werden. Diese Textilweichmacher werden in
großem Umfang sowohl von gewerblichen Wäschereien als auch
bei der Wäsche im Haushalt eingesetzt.

10

Der am häufigsten verwendete Textilweichmacher dieser Verbindungsklasse ist Ditalgalkyl- beziehungsweise Distearyldimethylammoniumchlorid. Diese Substanz besitzt zwar ausgezeichnete weichmachende Eigenschaften, weist aber auch einige Nachteile auf. So besitzen die damit behandelten Textilien eine gegenüber den unbehandelten Geweben verminderte Saugfähigkeit, was vom Verbraucher zumal bei Überdosierung – zum Beispiel bei Kleidungsstücken, die im Kontakt mit der Haut getragen werden und bei Frottierhandtüchern als unangenehm empfunden werden kann.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesen Nachteil zu beseitigen. Durch Einbau hydrophiler Gruppen in die Alkyl25 ketten des Moleküls der quartären Ammoniumverbindung hat
man versucht, die Saugfähigkeit der damit behandelten
Textilien zu verbessern. So ist es aus der US-PS 3 636 114
bekannt, daß durch die Verwendung von quartären Ammoniumverbindungen mit 2 langkettigen 2-Hydroxyalkylresten die
30 Saugfähigkeit verbessert werden kann. Aus der DE-OS
22 56 234 sind quartäre Ammoniumverbindungen mit 2 lang-

30

HENKEL KGaA

kettigen 2-Hydroxy-3-alkoxypropyl-Gruppen bekannt. Die aus der DE-AS 16 19 043 bekannten Weichmachungsmittel enthalten quartäre Ammoniumverbindungen mit nur einem langen Alkylrest und drei kurzen Alkylresten, wobei die 3 kurzen 5 Alkylreste Hydroxyl- und Ethergruppen enthalten können. In der niederländischen Patentanmeldung 68/08958 und der US-PS 3 591 405 sind quartäre Ammoniumverbindungen beschrieben, deren hydrophobe Reste Hydroxyalkylgruppen oder über Ethoxygruppen mit dem Stickstoff verknüpfte Alkyl10 gruppen darstellen. Diese Lösungsversuche konnten aber nicht überzeugen, weil entweder die modifizierten quartären Ammoniumverbindungen präparativ schlecht zugänglich waren und daher für eine praktische Anwendung nicht in Frage kamen, oder weil die weichmachende Wirkung zu gering 15 war.

Ziel der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Wäschenachbehandlungsmittels, das gute textilweichmachende Eigenschaften mit hoher Saugfähigkeit 20 der damit behandelten Textilien vereinigt.

Das erfindungsgemäße Mittel ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- a) 0,5 6,0 Gew.-% textilweichmachenden Wirkstoffen,
 bestehend aus
 - i) 40 100 Gew.-% quartären Ammoniumsalzen, ausgewählt aus den Derivaten des
 Ammoniaks und/oder des Imidazolins mit wenigstens 2 langkettigen aliphatischen Resten
 im Molekül

5

- ii) 0 60 Gew.-% eines Fettsäure/Hydroxyalkylpolyamin-Kondensationsproduktes,
- b) 1,0 6,0 Gew.-% eines in Wasser löslichen, quartäre
 Ammoniumgruppen aufweisenden Polygalactomannanethers und
- c) Rest: sonstige übliche Bestandteile von flüssigen Wäschenachbehandlungsmitteln.
- Die textilweichmachende Komponente a) des erfindungs10 gemäßen Mittels besteht ganz oder teilweise aus quartären
 Ammoniumsalzen mit wenigstens 2 langkettigen, vorzugsweise
 gesättigten aliphatischen Resten mit je 14 bis 26, vorzugsweise 16 bis 20 Kohlenstoffatomen und wenigstens einem
 quartären Stickstoffatom im Molekül, wobei sich die
- 15 Ammoniumsalze vorzugsweise vom Ammoniak ableiter, das heißt um die durch Alkylierung von langkettigen sekundären Aminen erhältlichen Salze, deren Anion aus der Chlorid-, Bromid-, Methylsulfat-, Ethylsulfat-, Methan-, Ethanoder Toluolsulfonat umfassenden Gruppen ausgewählt ist.
- 20 Ein sehr bekannter Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid, das zum Beispiel als wasser- und isopropylalkoholhaltige Paste unter der Handelsbezeichnung "Präpagen WK" der Firma Hoechst oder als nahezu 100 %iges Produkt zum Beispiel das unter
- 25 der Bezeichnung "Arosurf TA 100" der Firma Ashland im Handel erhältliche Produkt. Als Textilweichmacher geeignete Imidazolinverbindungen werden durch Umsetzung von 1 Mol eines Aminoalkylethylendiamins oder Hydroxyalkylethylendiamins mit 2 Mol einer langkettigen C₁₄-C₂₆-
- 30 Fettsäure oder deren Ester erhalten, die anschließend durch Alkylierung quaterniert werden. Ein bekannter Vertreter dieser Verbindungsklasse ist beispielsweise 2-Heptadecyl-1-methyl-1-oleoylamid-ethylimidazoliniummethosulfat.

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

Ein Teil dieser textilweichmachenden Komponente a) kann aus Fettsäure/Hydroxyalkylpolyamin-Kondensationsprodukten bestehen. Ein solches Kondensationsprodukt ist in der DE-PS 19 22 047, auf die hier Bezug genommen wird, be-5 schrieben. Bevorzugt ist ein Fettsäurekondensationsprodukt aus Triglyceriden und Hydroxyalkylpolyamin, das man durch Umsetzen eines Triglycerids aus Fettsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen und zu wenigstens 50 % aus solchen mit 16 oder mehr Kohlenstoffatomen pro Fettsäurerest mit 10 Hydroxyalkylpolyamin erhält, wobei man bei dieser Umsetzung pro Mol Hydroxyalkylpolyamin für jede darin enthaltene primäre und sekundäre Aminogruppe und jede Hydroxylgruppe ein Drittel Mol des Fettsäuretriglycerids einsetzt. Ein typisches besonders bevorzugtes Kondensationsprodukt ist 15 das aus 1 Mol Talg mit 1 Mol Hydroxyethylethylendiamin erhaltene Produkt. Ebenfalls geeignet sind die in der FR-PS 1 487 570 beschriebenen Kondensationsprodukte aus Fettsäuren oder Fettsäurederivaten wie Fettsäureester niederer Alkohole oder Fettsäurehalogenide mit poly-20 funktionellen Aminen, wobei ein molarer Überschuß der Fettsäurederivate eingesetzt wird. Der Anteil der Textilweichmacherkomponente an diesen Kondensationsprodukten kann bis zu etwa 60 Gewichtsprozent betragen, wobei die Summe der Anteile an quartären Ammoniumsalzen (i) und 25 Fettsäurekondensationsprodukten (ii) am gesamten Mittel maximal 6 Gewichtsprozent beträgt.

Die die Saugfähigkeit und auch den Griff der gewaschenen Textilien beeinflussende Komponente b) des erfindungs30 gemäßen Mittels wird durch quartäre Ammoniumgruppen aufweisende Ether von Polygalactomannan gebildet. Polygalactomannan ist bekanntlich Hauptbestandteil des Guar-Mehls und ist aus Trisaccharid-Einheiten folgender Struktur aufgebaut:

Die Ethergruppen können sich an den -CH₂OH-Gruppen ausbilden, wobei der Substitutionsgrad im Bereich von 0,05 bis 0,2, vorzugsweise von 0,07 bis 0,15 Ethergruppen pro vorstehend dargestellter Anhydrogalactomannan-Einheit liegt.

Die Einführung der Ethergruppe kann in an sich bekann+er Weise, beispielsweise durch Umsetzung des Polygalacto10 mannans beziehungsweise der Stärke mit Ethylenimin (vergleiche US-PS 3 303 184) und anschließende teilweise oder vollständige Quaternierung der Aminogruppe erfolgen. Vorzugsweise werden jedoch solche Ether verwendet, die beispielsweise durch Umsetzung von Polygalactomannan
15 bzw. Stärke mit 2,3-Epoxypropyltrialkylammoniumsalzen

oder 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumsalzen, insbesondere mit 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid, erhalten werden. Derartige Umsetzungsprodukte sind beispielsweise in der GB-PS 1 136 842 beschrieben und sind als Zusätze bei der Papierherstellung beziehungsweise als Flockungsmittel bekannt.

Die Quartärsalze können als Halogenide, insbesondere Chloride, Sulfate, Alkylsulfate, Nitrate, Phosphate und 25 als Salze organischer Säuren, zum Beispiel als Acetate, Citrate odem Lactate vorliegen. Der Gehalt des erfindungsgemäßen Mittels an diesen Ethern liegt zwischen 1,0 und 6,0, vorzugsweise zwischen 1,5 und 5,0 Gewichtsprozent. Mit zunehmendem Gehalt des Mittels an diesem Wirkstoff im Vergleich zum Gehalt an textilweich-5 machenden Wirkstoffen nimmt die Saugfähigkeit und Fülle der damit behandelten Textilien zu, so daß die Eigenschaften der Textilien innerhalb weiter Grenzen zwischen "sehr weich, wachsig/schmierig" und "füllig/weich, sehr saugfähig" durch die Zusammensetzung des Mittels je nach 10 Verbrauchererwartungen eingestellt werden kann.

Die Wirkstoffe a) und b) des erfindungsgemäßen Mittels werden in einem Verdünnungsmittel gelöst beziehungsweise dispergiert. Als Verdünnungsmittel kommt hauptsächlich 15 Wasser in Frage. Zusätzlich können die Mittel zur Verbesserung der Stabilität der Dispersionen bis zu 15 Gewichtsprozent wasserlöslicher organischer Lösungsmittel, insbesondere niederer Alkanole oder niederer Diole oder Polyole, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, 20 Ethylenglykol, Propylenglykol oder Glycerin enthalten. Es können auch Polyole mit Etherbindungen wie Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Diethylenglykol beziehungsweise deren Acetate (beispielsweise Produkte vom Typ der "Cellosolve" der Firma UCC) eingesetzt werden. Meist ist 25 ein Gehalt zwischen 0,5 und 5,0 Gewichtsprozent an wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln ausreichend. Handelsübliche pastenförmige oder flüssige Textilweichmacher vom Typ Distearyl- oder Ditalgalkyl-dimethylammoniumchlorid enthalten gewöhnlich bereits geringe Mengen Isopropyl-

Als sonstige übliche Bestandteile von Textilbehandlungsmitteln gelten beispielsweise Dispergatoren, optische Aufheller, antmikrobielle Wirkstoffe, saure Zusatzstoffe, 35 Lösungsvermittler, Farb- und Duftstoffe.

30 alkohol als wassermischbares organisches Lösungsmittel.

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

Die Zusammensetzung praktisch besonders interessanter erfindungsgemäß flüssiger Wäschenachbehandlungswittel liegt im allgemeinen im Bereich der folgenden Rezeptur:

- 0,5 6,0, vorzugsweise 1,5 6,0 Gew.-% textilweichmachender Wirkstoff,
 - 1,0 6,0, vorzugsweise 1,5 5,0 Gew.-% eines in Wasser löslichen, quartäre Ammoniumgruppen aufweisenden Polygalactomannanethers,
 - 0 6,0, vorzugsweise 0,5 3,0 Gew.-% Dispergatoren,
- 10 0 15,0, vorzugsweise 0,5 5,0 Gew.-% wasserlösliche organische Lösungsmittel,
 - O 10,0, vorzugsweise 0,3 5,0 Gew.-% sonstige übliche Bestandteile von Wäschenachbehand-lungsmitteln,
- 15 Rest Wasser.

Der textilweichmachende Wirkstoff dieser Rezeptur besteht beispielsweise vollständig aus quartären Ammoniumsalzen mit wenigstens 2 langkettigen aliphatischen Resten und 20 wenigstens einem quartären Stickstoffatom im Molekül. In anderen ebenfalls bevorzugten Mitteln enthält die textilweichmachende Komponente neben diesen quartären Ammoniumsalzen bis zu 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 10 bis 45 Gewichtsprozent eines Fettsäure/Hydroxyalkylpoly-25 amin-Kondensationsproduktes, insbesondere eines durch Umsetzung von 1 Mol Talg mit 1 Mol Hydroxyethylethylendiamin erhaltenen Kondensationsproduktes als Textilweichmacher.

30 Als sonstige übliche Bestandteile von Wäschenachbehandlungsmitteln kann wenigstens eine der folgenden Komponenten in den angegebenen, auf das gesamte Mittel bezogenen Mengen vorhanden sein:

0,2 - 3,0 Gew.-% antimikrobielle Wirkstoffe,

35 0,01 - 1,0 Gew.-% Duftstoff,

0,00001 - 0,05 Gew.-% Farbstoff.

- æ -

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

Als Dispergatoren, wie sie in flüssigen und pulverförmigen Textilbehandlungsmitteln enthalten sein können, eignen sich insbesondere die nichtionischen Tenside ("Nonionics"). Dazu gehören Produkte, die ihre hydrophilen Eigenschaften 5 der Anwesenheit von Polyetherketten, Aminoxid-, Sulfoxidoder Phosphinoxidgruppen, Alkylolamidgruppierungen sowie ganz allgemein einer Häufung von Hydroxylgruppen verdanken. Derartige Nonionics enthalten im Molekül wenigstens einen hydrophoben Rest von 8 - 26, vorzugsweise 10 - 20 10 und insbesondere 12 - 18 Kohlenstoffatomen, und wenigstens eine nichtionische wasserlöslichmachende Gruppe. Der vorzugsweise gesättigte hydrophobe Rest ist meist aliphatischer, gegebenenfalls auch alicyclischer Natur; er kann mit den wasserlöslichmachenden Gruppen direkt oder über 15 Zwischenglieder verbunden sein. Als Zwischenglieder kommen z. B. Benzolringe, Carbonsäureester- oder Carbonamidgruppen, ether- oder esterartig gebundene Reste mehrwertiger Alkohole, wie z. B. die des Ethylenglycols, des Propylenglycols, des Glycerins oder entsprechender Polyether-20 reste in Frage.

Von besonderem praktischen Interesse sind die durch Anlagerung von Ethylenoxid und/oder Glycid an Fettalkohole, Alkylphenole, Fettsäuren, Fettamine, Fettsäure- oder Sulfonsäureamide erhältlichen Produkte, wobei diese Nonionics 4 - 100, vorzugsweise 6 - 40 und insbesondere 8 - 20 Etherreste, vor allem Ethylenglycoletherreste pro Molekül enthalten können. Außerdem können in diesen Polyetherketten bzw. an deren Ende Propylen- oder Butylenglycoletherreste bzw. -polyetherketten vorhanden sein.

Weiterhin zählen zu den Nonionics Produkte, die man aus an sich wasserunlöslichen Polypropylenglycolen oder aus wasserunlöslichen propoxylierten niederen, 1 - 8, vorzugsweise 3 - 6 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen Alkoholen oder aus wasserunlöslichen propoxylierten Alkendiaminen erhält, indem man diese bis zur Wasserlöslichkeit ethoxyliert.

Zu den Nonionics gehören auch Fettsäure- oder Sulfonsäurealkylolamine, die sich zum Beispiel vom Mono- oder Diethanolamin, vom Dihydroxypropylamin oder anderen Polyhydroxyalkylaminen, zum Beispiel den Glycaminen ableiten. Sie
lassen sich durch Amide aus höheren primären oder sekundären Alkylaminen und Polyhydroxycarbonsäuren ersetzen.

15

20

Zu den kapillaraktiven Aminoxiden gehören zum Beispiel die von höheren tertiären, einen hydrophoben Alkylrest und zwei kürzere, bis zu je 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylund/oder Alkylolreste aufweisenden Aminen abgeleiteten Produkte.

Außer den meist gut wasserlöslichen Tensiden eignen sich als nichtionische Dispergatoren gegebenenfalls auch wasserlösliche oder in Wasser emulgierbare oder dispergierbare 25 Verbindungen, die entweder keine hydrophoben Reste im Sinne der oben beschriebenen nichtionischen Tenside enthalten, oder bei denen die Natur oder die Anzahl der hydrophilen Gruppen zum Erreichen einer vollständigen Wasserlöslichkeit nicht ausreichen. Zu den ersteren gehören z. B. feste oder flüssige Polyethylenglycole, die man als Kondensa-30 tionspolymere des Ethylenoxids mit Ethylenglycol oder Wasser auffassen kann, Ethylenoxidaddukte von Glycerin und anderen Polyalkoholen usw.; zu den letzteren z. B. Fettsäureteilglyceride oder nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Alkoxylierungsprodukte, z.B. solche mit 2 - 5 35 Ethylenglycoletherresten im Molekül.

110

HENKEL KGaA

Unter sauren Zusatzstoffen werden anorganische und nichtgrenzflächenaktive organische Säuren mit 2 - 8 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Amidosulfonsäure, Harnstoffverbindungen der Orthophosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Glycolsäure, Citronensäure, Weinsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Glukonsäure, Essigsäure und Propionsäure sowie die Benzol-, Toluol- oder Xylolsulfonsäuren,
Sulfoessigsäure oder Sulfobenzoesäuren bzw. saure Alkalisalze dieser Säuren verstanden. Glycolsäure und Citronensäure sind wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und Ungiftigkeit bevorzugte Säuren.

Unter antimikrobiellen Wirkstoffen werden hier bakterizid oder bakteriostatisch bzw. fungizid oder fungistatisch 15 wirkende Verbindungen verstanden. Diese Wirkstoffe sollen entweder als solche oder in Form ihrer Salze wasserlöslich sein. Bei den als Zusätze geeigneten antimikrobiellen quartären Ammoniumverbindungen handelt es sich insbesondere um solche, die neben einem langkettigen aliphatischen 20 und zwei kurzkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffresten einen aromatischen, über ein aliphatisches Kohlenstoffatom mit dem Stickstoffatom verknüpften, oder einen aliphatischen, Doppelbindungen aufweisenden organischen Rest im Molekül enthalten. Beispiele für derartige antimikrobielle quartare Ammoniumverbindungen sind die fol-25 genden: Dimethyl-benzyl-dodecylammoniumchlorid, Dimethylbenzyl-tetradecylammoniumchlorid, Dimethyl-(ethylbenzyl)dodecyl-ammoniumchlorid, Dimethyl-benzyl-decylammoniumbromid, Diethyl-benzyl-dodecylammoniumchlorid, Diethylbenzyl-octyl-ammoniumchlorid, Dibutyl-allyl-, Methyl-30 ethyl-benzyl-, Ethyl-cyclo-hexyl-allyl- und Ethyl-crotyldiethylaminoethyl-dodecyl-ammoniumchlorid.

5

15

20

25

30

HENKEL KGaA 7R-FF/Patente

Weitere brauchbare antimikrobielle Wirkstoffe sind die sowohl durch Brom als auch durch die Nitrogruppe substituierten niederen Alkohole bzw. Diole mit 3 - 5 Kohlenstoffatomen wie z. B. die Verbindungen 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol, 1-Brom-1-nitro-3,3,3-trichlor-2-propanol, 2-Brom-2-nitro-butanol.

Als antimikrobielle Wirkstoffe eignen sich auch phenolische Verbindungen vom Typ der halogenierten Phenole mit 1 - 5 Halogensubstituenten, insbesondere chlorierte 10 Phenole; Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und Phenylphenole mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten und mit .1 - 4 Halogensubstituenten, insbesondere Chlor und Brom im Molekül; Alkylbisphenole, insbesondere durch 2 - 6 Halogenatome und gegebenenfalls niedere Alkyl- oder Trifluormethylgruppen substituierte Derivate, mit einem Alkylenbrückenglied bestehend aus 1 - 10 Kohlenstoffatomen; Hydroxybenzoesäuren bzw. deren Ester und Amide, insbesondere Anilide; die im Benzoesäure- und/oder Anilinrest insbesondere durch 2 oder 3 Halogenatome und/oder Trifluormethylgruppen substituiert sein können; o-Phenoxyphenole, die durch 1 - 7, vorzugsweise 2 - 5 Halogenatome und/oder die Hydroxy-, Cyano-, Carbomethoxy- und Carboxylgruppe oder niederes Alkyl substituiert sein können; ein besonders bevorzugtes Derivat des o-Phenoxyphenols ist der 2-Hydroxy-2',4,4'-trichlordiphenylether.

Unter antimikrobiellen Wirkstoffen im weiteren Sinne werden auch Zusätze, wie z. B. Formaldehyd, Sorbinsäure, Natriumfluorid verstanden, die zur Konservierung der Präparate dienen.

Beispiele

Beispiel 1

In einem Waschvollautomaten wurde Frottier-Testgewebe aus Baumwolle, das zuvor 25mal gewaschen worden war, zusammen mit 1 kg normal verschmutzter Haushaltswäsche in einem Einlaugenwaschverfahren unter Feinwaschbedingungen mit einem handelsüblichen Waschmittel gewaschen. Dem letzten Spülbad (30 1 Wasser) des Waschprogramms wurden 10 90 ml eines bekannten flüssigen Wäscheweichspülmittels mit 6,0 Gewichtsprozent textilweichmachendem Wirkstoff zugesetzt (nähere Angaben siehe Tabelle 1) und hiermit die Wäsche behandelt. Nach dem Trocknen der Wäsche wurde die "Abtrocknungskraft" als Maß für die Saugfähigkeit 15 (nach Melliand Textilberichte 8 (1968), Seite 947 ff) sowie die "Weichheit" der behandelten Frottierartikel in Noten von -6 = sehr hart bis +6 = sehr weich, als Mittelwerte von 5 Personen, die in der Beurteilung der Weichheit von Geweben geübt und erfahren sind, bestimmt. Ein sehr 20 harter Griff mit einer Note von "-6" wird repräsentiert durch ein Baumwoll-Frottiergewebe, das 25mal in einer automatischen Trommelwaschmaschine mit einem Vollwaschmittel unter Kochwaschbedingungen gewaschen wurde. Ein Baumwoll-Frottiergewebe mit einem sehr weichen Griff der Note "+6" ist, wie zuvor beschrieben, 25mal gewaschen und nach jeder Wäsche durch Zugabe von 4,5 g Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid zu einer Spülflotte von 30 Liter bei einem Flottenverhältnis von 6 : 1 weichgemacht und in einem automatischen Wäschetrockner getrocknet worden. 30 Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurden Frottierartikel nach der Wäsche mit einer Flotte behandelt, die 0,15 g appretierenden Wirkstoff (handelsübliches

5 kationisches Guar-Derivat, Gendriv 162, General Mills Chemical, Inc.) pro Liter enthielt und die gleichen Prüfungen vorgenommen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 enthalten.

10 Beispiel 3

Dies ist ein Beispiel für die Wirksamkeit eines erfindungsgemäßen Mittels. Hier wurden die Textilien nach der Wäsche mit einer Flotte behandelt, die pro Liter 0,09 g des weichmachenden Wirkstoffs des Mittels von Beispiel 1 und

- 15 0.075 g des appretierenden Wirkstoffs von Beispiel 2 enthielt. Die Prüfergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 enthalten. Man sieht deutlich, daß sowohl die Abtrocknungskraft als auch die Weichheit sehr viel günstigere Werte aufweisen als dies aufgrund der Wirksamkeit der einzelnen
- 20 Wirkstoffe von Beispiel 1 und 2 hätte angenommen werden müssen. Dieses Ergebnis überrascht um so mehr, als es mit einer Konzentration der einzelnen Wirkstoffe erzielt wurde, die jeweils nur halb so groß war wie die Konzentration der Wirkstoffe in den Beispielen 1 und 2. Der
- 25 Griff wurde zudem "voll und füllig", während ein nur weichgemachtes Wäschestück vom Textilfachmann häufig mit "leicht wachsig bis schmierig" bezeichnet wurde.

Beispiele 4 und 5

30 In diesen Beispielen wurde die Wirkstoffkonzentration gegenüber Beispiel 3 weiter verringert. Wie man der Tabelle 1 entnehmen kann, erhält man auch mit einer derart geringen Wirkstoffkonzentration noch eine günstige Eigenschaftskombination der behandelten Frottierartikel.

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

Beispiele 6 und 7

Diese Beispiele zeigen, daß man durch unterschiedliche V rhältnisse von appretierendem Wirkstoff zu weichmachendem Wirkstoff den Charakter des Wäschestückes in weiten 5 Grenzen zwischen weich und steif einstellen kann.

Tabelle 1

	Bei- spiel	weichmach. Wirkstoff (g/l)	appret. Wirkstoff (g/l)	Abtrocknungs- kraft (g)	Weichheit (Beurtei- lung)
10	1	o,18 ¹⁾	•	0,16	+5,1
	2	-	0,15	0,72	-4,1
	3	0,09 ¹⁾	0,075	0,79	+3,4
	4	-	0,015	0,80	-3,2
15	5	0,02 ²⁾	0,008	0,68	+1,7
	6	-	0,03	0,84	-4,6
	7	0,02 ²⁾	0,015	0,75	-3,1

- 1) Gemisch aus 7 Gewichtsteilen Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid und 5 Gewichtsteilen eines Kondensationsproduktes aus 1 Mol Talg und 1 Mol Hydroxyethylethylendiamin
- 2) Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid

20

Die erfinderischen Mittel erlauben die Einstellung des Griffs der damit behandelten Textilien von weich bis steif bei guter Saugfähigkeit. Bei Benotungen mit "+" überwiegt die Weichheit, während bei Benotungen mit "-" di appretierend n Eigenschaften b tont werden.

18

B ispiel 8

Dies ist ein Beispiel für ein erfindungsgemäßes fertig konfektioniertes Mittel, dessen textilweichmachende Komponente aus einem kationischen quartären Ammoniumsalz 5 und einem nichtionischen Fettsäurekondensationsprodukt besteht und dessen appretierende Komponente ein kationisches Guar-Derivat ist.

	2,0	Gew%	Distearyldimethylammoniumchlorid
10			("Arosurf TA 100", Ashland)
•	1,5	Gew%	Kondensationsprodukt aus 1 Mol Talg
			und 1 Mol Hydroxyethylethylendiamin
	3,5	Gew%	kationisches Guar-Derivat ("Gendriv 162"
			General Mills Chemicals, Inc.)
15	0,4	Gew%	Cetyl-/Stearylalkohol mit zirka 12 Mol
			Ethylenoxid ("Eumulgin B 1", Henkel)
	0,4	Gew8	Polyglykolether, Molekulargewicht 400
	0,1	Gew%	Formalin, 40 %ig
	0,2	Gew%	Parfüm
20	Rest		Wasser.

Setzt man dem letzten Spülbad des Waschprogramms ein erfindungsgemäßes Mittel der obenstehenden Zusammensetzung in einer Menge von ca. 2 bis 5 ml pro Liter Spülwasser zu, 25 erhält man nach dem Trocknen angenehm duftende Wäschestücke mit einem weichen, fülligen Griff, deren Saugfähigkeit ausgezeichnet ist.

/16

Beispiel 9

Ein weiteres Beispiel für die Erfindung stellt ein Mittel nachstehender Zusammensetzung dar:

5	6,0	Gew%	Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid
			(100 %ig), eingesetzt als zirka 75 %ige
			Paste, Rest Isopropanol und Wasser
			("Präpagen WK", Hoechst)
	6,0	Gew%	kationisches Cuar-Derivat ("Gendriv 458"
10	•		General Mills Chemicals, Inc.)
	0,25	Gew%	Parfüm
	0,1	Gew%	Formalin, 40 %ig
	0,1	Gew%	Na-acetat
•	0,55	Gew%	Isopropylalkohol
15	Rest		Wasser.

/17

TRANSLATION

German OLS 29 25 859 Filed: 27.6.79 OLS published 22.1.81

Henkel

Fabric post-treatment composition

Claims

1. A liquid fabric post-treatment composition with quaternary ammonium compounds and cationic polysaccharide derivatives characterised in that it contains

a) from 0.5 to 6.0% by weight of fabric-softening agents consisting of

i) from 40 to 100% by weight of quaternary ammonium salts selected from

the derivatives of ammonia and/or imidazoline

with at least 2 long-chain aliphatic groups in the

molecule

ii) from 0 to 60% by weight of

a fatty acid/hydroxyalkylpolyamine

condensation product

b) from 1.0 to 6.0% by weight of

a water-soluble polygalactomannan ether

containing quaternary ammonium groups,

and

- c) to balance, other conventional components of liquid fabric post-treatment compositions.
- 2. A composition according to Claim 1 characterised in that it contains
- a) from 1.5 to 6.0% by weight of a fabric-softening quaternary ammonium salt with at least two long-chain preferably saturated aliphatic groups each with from 14 to 26 and preferably from 16 to 20 carbon atoms in the molecule which is derived from ammonia and whose anion is selected from the group comprising chloride, bromide, methylsulphate, ethylsulphate, methane, ethane or toluene sulphonate,
- b) from 1.0 to 6.0% by weight of a water-soluble polygalactomannan ether containing quaternary ammonium groups.

- 3. A composition according to Claims 1 and 2, characterised in that it contains
- a) from 1.5 to 6.0% by weight of ditallowalkyldimethylammonium chloride
- b) from 1.0 to 6.0% by weight of a water-soluble polygalactomannan ether containing quaternary ammonium groups.
- 4. A composition according to Claims 1 to 3, characterised in that it contains a polygalactomannan ether containing quaternary ammonium groups with a degree of substitution of from 0.05 to 0.2 and preferably from 0.07 to 0.15 ether groups per anhydrogalactomannan unit.
- 5. A composition according to Claims 1 to 4 characterised in that it contains ethers that are obtained by reacting polygalactomannan (guar) with 2,3-epoxypropyltrialkylammonium salts, preferably with 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride.
- 6. A composition according to Claims 1 to 5 characterised in that it contains at least one diluent and optionally other conventional components of liquid fabric post-treatment compositions.
- 7. A composition according to Claim 1 to 6 characterised in that it contains from 0.5 to 6.0 and preferably from 1.5 to 6.0% by weight of fabric-softening agent from 1.0 to 6.0 and preferably form 1.5 to 5.0% by weight of a water-soluble polygalactomannan ether containing quaternary ammonium groups

from 0 to 6.0 and preferably from 0.5 to 3.0% by weight of dispersants
from 0 to 15.0 and preferably from 0.5 to 5.0% by weight of water-soluble organic solvents
from 0 to 10.0 and preferably from 0.3 to 5.0% by weight of other conventional components
of fabric post-treatment compositions and

water to balance.

8. A composition according to Claims 1 to 7 characterised in that it contains as the other conventional components at least one of the following components in the following quantities, calculated on the whole composition, from 0.2 to 3.0% by weight of antimicrobial active agent from 0.01 to 1% by weigh of fragrance from 0.00001 to 0.05% by weight of dye.

It has long been known that quaternary tetraalkylammonium compounds with two long-chain, for example C_{16} - C_{18} alkyl groups, impart a soft handle to washed fabrics when added to the last rinse of a fabric washing process. Such fabric softeners are widely used both in commercial laundries and in domestic laundering.

The most commonly used fabric softener of this class is ditallowalkyl or distearyldimethyl ammonium chloride. While these compounds have excellent softening properties, they nonetheless also have a number of disadvantages. For example fabrics treated with them are less absorbent than untreated fabrics which - especially when excessively large quantities are added - can be unpleasant for the user, for example in the case of clothing that is worn in contact with the skin and towels.

Many attempts have been made to eliminate these disadvantages. Efforts have been made to improve the absorbency of treated fabrics by incorporating hydrophilic groups into the alkyl chains of the quaternary ammonium compound molecule. For example it is known from US P 3,636,114 that absorbency can be improved by using quaternary ammonium compounds with two long-chain 2-hydroxyalkyl groups. Quaternary ammonium compounds with two long-chain 2-hydroxy-3-alkoxypropyl groups are known from DOLS 22 56 234. The softeners known from DAS 16 19 043 contain quaternary ammonium compounds with only one long alkyl chain and three short alkyl chains, where the three short alkyl chains can contain hydroxyl and ether groups. Dutch patent application 68/08958 and US P 3,591,405

describe quaternary ammonium compounds in which the hydrophobic groups are hydroxyalkyl groups or alkyl groups attached to nitrogen through ethoxy groups. These attempts were not successful, either because preparative access to these modified quaternary ammonium compounds was difficult and they were not therefore feasible for practical use, or because the softening action was too poor.

The aim of the present invention is therefore to prepare a fabric post-treatment composition which combines good fabric softening properties with a high absorbency of treated fabrics.

The composition of the invention is characterised by a content of

a) from 0.5 to 6.0% by weight of fabric-softening agents consisting of

i) from 40 to 100% by weight of quaternary ammonium salts selected from

the derivatives of ammonia and/or imidazoline

with at least 2 long-chain aliphatic groups in the

molecule

ii) from 0 to 60% by weight of a fatty acid/hydroxyalkylpolyamine

condensation product

b) from 1.0 to 6.0% by weight of a water-soluble polygalactomannan ether

containing quaternary ammonium groups,

and

c) to balance, other conventional components of liquid fabric post-treatment compositions.

The fabric softening component (a) of the composition in accordance with the invention consists in whole or in part of quaternary ammonium salts with at least two long-chain preferably saturated aliphatic groups with from 14 to 26 and preferably from 16 to 20 carbon atoms and at least one quaternary nitrogen atom in the molecule, the ammonium salts preferably being derived from ammonia, that is to say salts obtained by alkylating long-chain secondary amines whose anion is selected from the group comprising chloride, bromide, methylsulphate, ethylsulphate, methane, ethane, or toluene sulphonate. A very well-known representative of this class of compounds is ditallowalkyl dimethylammonium chloride, for example the product available commercially as the water and isopropyl alcohol-containing

paste "Präpagen WK" ex Hoechst or as the virtually 100% material "Arosurf TA 100" ex Ashland. Imidazoline compounds that are useful as fabric softeners are obtained by reacting 1 mole of an aminoalkyl ethylenediamine or hydroxyalkyl ethylenediamine with 2 moles of a long-chain C₁₄-C₂₆ fatty acid or esters thereof, which are subsequently quaternised by alkylation. A known representative of this class of compounds is for example 2-heptadecyl-1-methyl-1-oleoylamide-ethylimidazolinium methosulphate.

Part of the aforesaid fabric-softening component (a) can consist of fatty acid/hydroxyalkylpolyamine condensation products. A condensation product of the kind referred to herein is described in DE P 19 22 047. Preferably, there is used a fatty acid condensation product derived from triglycerides and hydroxyalkylpolyamine which is obtained by reacting a triglyceride of fatty acids with from 8 to 24 C atoms with at least 50% containing 16 or more C atoms per fatty acid residue, with hydroxyalkylpolyamine, using per mole of hydroxyalkyl polyamine one-third of a mole of fatty acid triglyceride for every primary and secondary amino group and every hydroxyl group in the hydroxyalkylpolymaine. A typical especiallypreferred condensation product is the product obtained from 1 mole of tallow and 1 mole of hydroxyethyl ethylenediamine. Also useful are the condensation products described in FR P 1,487,570 of fatty acids or fatty acid derivatives such as the fatty acid esters of lower alcohols or fatty acid halides with polyfunctional amines, wherein a molar excess of fatty acid derivatives is used. The quantity of these condensation products in the fabric softener component can be up to about 60% by weight, the sum of the quantities of quaternary ammonium salts (i) and fatty acid condensation products (ii) constituting a maximum of 6% by weight of the composition as a whole.

Component (b) of the composition of the invention which influences the absorbency and handle of washed fabrics comprises polygalactomannan ethers that contain quaternary ammonium groups. Polygalactomannan is known to be the main constituent of guar gum and is made up of trisaccharide units having the following structure:

The ether groups can be formed at the -CH₂OH groups, the degree of substitution being in the range from 0.05 to 0.2 and preferably from 0.07 to 0.15 ether groups per anhydrogalactomannan unit as shown hereabove.

The ether group can be introduced in the known manner for example by reacting polygalactomannan or starch with ethyleneimine (see US P 3,303,184) and thereafter partially or completely quaternising the amino group. Preferably however there are used ethers that are obtained for example by reacting polygalactomannan or starch with 2,3-epoxypropyltrialkylammonium salts or with 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium salts, in particular 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride. Such reaction products are for example described in GB P 1,136,842 and are known as paper-making additives and flocculating agents.

The quaternary salts can be halides, in particular chlorides, sulphates, alkysulphates, nitrates, phosphates and salts of organic acids for example, acetates, citrates or lactates.

The amount of ethers contained in the composition of the invention is between 1.0 and 6.0 and preferably between 1.5 and 5.0% by weight. As the content of this active agent increases relative to the content of fabric-softening agents, so the absorbency and fullness of fabrics treated with the composition also increases, with the result that the properties of fabrics can be adjusted in accordance with consumer expectations between broad limits ranging from "very soft, waxy/greasy" to "plump/soft, very absorbent" by varying the formulation of the composition.

The active agents (a) and (b) of the composition of the invention are dissolved or dispersed in a diluent vehicle. Water is the main vehicle. In order to improve the stability of the dispersions the compositions can additionally contain up to 15% by weight of water-soluble organic solvents, in particular lower alkanols or lower diols or polyols, such as for example ethanol, isopropyl alcohol, ethylene glycol, propylene glycol or glycerol. Polyols with ether linkages, such as methyl, ethyl, butyl, or diethylene glycol or their acetates (for example products such as "Cellosolve" ex UCC) can also be used. Generally a content of from 0.5 and 5.0% by weight of water-soluble organic solvents is sufficient. Commercially-available paste or liquid fabric softeners of the distearyl or ditallow dimethylammonium chloride type generally already contain small amounts of isopropyl alcohol as a water-miscible organic solvent.

Other conventional components of fabric treatment compositions are for example dispersants, optical brighteners, antimicrobial agents, acidic additives, solubilisers, dyes and perfumes.

The composition of liquid fabric post-treatment products in accordance with the invention that are of particular practical interest generally lies within the following formulation:

From 0.5 to 6.0 and preferably from 1.5 to 6.0% by weight of fabric softening agent

From 1.0 to 6.0 and preferably from 1.5 to 5.0% by weight of a water-soluble polygalactomannan ether containing quaternary ammonium groups

From 0 to 6.0 and preferably from 0.5 to 3.0 % by weight of dispersants,

From 0 to 15.0% and preferably from 0.5 to 5.0% by weight of water-soluble organic solvents

From 0 to 10.0 and preferably from 0.3 to 5.0% by weight of other conventional components

of fabric post-treatment compositions, and

water to balance.

A fabric-softening agent having the above formulation consists for example completely of quaternary ammonium salts with at least 2 long-chain aliphatic groups and at least one quaternary nitrogen atom in the molecule. In other also preferred compositions, the fabric-softening component also comprises, in addition to these quaternary ammonium salts, up to

60% by weight and preferably from about 10 to 45% by weight of a fatty acid/hydroxy-alkylpolyamine condensation product, in particular a condensation product obtained by reacting 1 mole of tallow with 1 mole of hydroxyethyl ethylenediamine, as the fabric-softener.

As the other conventional components of fabric post-treatment compositions there can be present at least one of the following components in the quantities given below, which are calculated on the total composition:

0.2 - 3.0 % by weight of antimicrobial agents

0.01 - 1.0% by weight of perfume

0.00001 - 0.05 % by weight of dye.

Nonionic surfactants ("nonionics") are particularly useful as dispersants of the type used in liquid and powder fabric-treatment compositions. These include products whose hydrophilic properties are due to the presence of polyether chains, amine oxide, sulphoxide or phosphine oxide groups, alkylolamide groups and generally to a large number of hydroxyl groups. Such nonionics contain in their molecule at least one hydrophobic group with from 8 to 26 and preferably from 10 to 20 and in particular from 12 to 18 carbon atoms and at least one nonionic water-solubilising group. The preferably saturated hydrophobic residue is usually aliphatic, but it can also be alicyclic; it can be attached to the water-solubilising groups direct, or through intermediate members. Intermediate members include for example benzene rings, carboxylic acid esters or carbonamide groups, ether or ester-linked residues of polyhydric alcohols such as for example those of ethylene glycol, propylene glycol, glycerol or the corresponding polyether groups.

Of particular practical interest are products obtained by addition of ethylene oxide and/or glycide to fatty alcohols, alkylphenols, fatty acids, fatty amines, fatty acid or sulphonic acid amides, where the nonionics can contain from 4 to 100 and preferably from 6 to 40 and in particular from 8 to 20 ether groups and especially ethylene glycol ether groups per molecule. Also, propylene or butylene glycol ether groups or polyether chains can be present in the said polyether chains or at their ends.

The nonionics also include products that can be obtained from water-insoluble polypropylene glycols or water-insoluble propoxylated lower aliphatic alcohols containing from 1 to 8 and preferably from 3 to 6 carbon atoms, or from water-insoluble propoxylated alkenediamines, by ethoxylating them until they are water-soluble.

Nonionics also include fatty acid or sulphonic acid alkylolamines derived for example from mono or diethanolamine, from dihydroxypropylamine or other polyhydroxyalkylamines, for example the glycamines. They can be replaced by the amides of higher primary or secondary alkylamines and polyhydroxycarboxylic acids.

The surface-active amine oxides include for example products derived from higher tertiary amines with one hydrophobic alkyl group and two shorter alkyl and/or alkylol groups each with up to 4 carbon atoms.

In addition to the generally readily water-soluble surfactants, also useful as nonionic dispersants are water-soluble or water-emulsifiable or dispersible compounds which either have no hydrophobic groups of the type contained in the nonionic surfactants mentioned hereabove, or in which the nature and the number of hydrophilic groups is not sufficient to attain complete water-solubility. The former group includes for example solid or liquid polyethylene glycols which can be described as the condensation polymers of ethylene oxide with ethylene glycol or water, ethylene oxide adducts of glycerol and other polyalcohols and the like; the latter group includes for example fatty acid partial glycerides or water-insoluble or sparingly-soluble alkoxylation products for example those containing from 2 to 5 ethylene glycol ether residues in the molecule.

Acidic additives are understood herein to mean inorganic and non-surface-active organic acids with from 2 to 8 carbon atoms, such as for example amidosulphonic acid, the urea compounds of orthophosphoric acid, boric acid, oxalic acid, lactic acid, glycolic acid, citric acid, tartaric acid, benzoic acid, phthalic acid, gluconic acid, acetic acid and propionic acid, as well as benzene, toluene or xylenesulphonic acids, sulphoacetic acid or sulphobenzoic

acids or the acid alkali metal salts of these acids. Glycolic acid and citric acid are preferred because they are easily accessible and non-toxic.

Antimicrobial agents are understood herein to mean compounds with a bactericidal or bacteriostatic and fungicidal or fungistatic action. These agents must be water-soluble, either as such or in the form of their salts. Antimicrobial quaternary ammonium compounds that are suitable as additives are compounds that in addition to one long-chain aliphatic and two short-chain aliphatic hydrocarbon groups also contain an aromatic organic residue linked to the nitrogen atom through an aliphatic carbon atom, or an aliphatic organic residue containing double bonds. Examples of such antimicrobial quaternary ammonium compounds include: dimethylbenzyldodecylammonium chloride, dimethylbenzyltetradecylammonium chloride, dimethyl-(ethylbenzyl)-dodecylammonium chloride, dimethylbenzyldecylammonium bromide, diethylbenzyldodecylammonium chloride, diethylbenzyloctylammonium chloride, dibutylallyl-, methylethylbenzyl, ethylcyclohexylallyl, and ethylcrotyldiethylaminoethyl dodecylammonium chloride.

Other useful antimicrobial agents are bromine and nitro-substituted lower alcohols or diols with from 3 to 5 carbon atoms, such as for example the compounds 2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol, 1-bromo-1-nitro-3,3,3-trichloro-2-propanol, 2-bromo-2-nitrobutanol.

As the microbial active agent there are also useful phenolic compounds of the halogenated phenol class with from 1 to 5 halogen substituents, in particular chlorinated phenols; alkyl, cycloalkyl, aralkyl, and phenylphenols with from 1 to 12 carbon atoms in the alkyl groups and with from 1 to 12 halogen substituents, in particular chlorine and bromine in the molecule; alkyl bisphenols in particular derivatives substituted with from 2 to 6 halogen atoms and optionally lower alkyl or trifluoromethyl groups, with an alkylene bridge member having from 1 to 10 carbon atoms; hydroxybenzoic acids and their esters and amides, in particular anilides whose benzoic acid and/or aniline group can be substituted in particular with 2 or 3 halogen atoms and/or trifluoromethyl groups; o-phenoxyphenols which can be substituted with from 1 to 7 and preferably from 2 to 5 halogen atoms and/or a hydroxy,

cyano, carbomethoxy and carboxyl group or with lower alkyl; a particularly preferred derivative of o-phenoxyphenol is 2-hydroxy-2',4,4'-trichlorodiphenyl ether.

Antimicrobial agents in the broadest sense also include additives such as for example formaldehyde, sorbic acid, and sodium fluoride and these are used to preserve the products.

Examples

Example 1

In a fully-automatic washing machine, cotton terry towelling test fabric that had been previously washed 25 times, was washed together with 1 kg of a normally soiled domestic load using a single-bath "delicates" program and a commercial detergent. The washload was treated with 90 ml of a known liquid fabric softener with 6.0% by weight of fabric-softening active agent which was added to the last rinse cycle (30 l of water) (for further details see Table 1). After the load had been dried, a determination was made of the "drying capacity" as a measure of the absorbency (after Melliand Textilberichte 8 (1968), page 947 et seq), and of the "softness" of the treated towelling articles, using scores from -6 = very hard to +6 = very soft and reporting the means of scores awarded by 5 persons who were practised and experienced in assessing the softness of fabrics. A very hard handle scoring "-6" is represented by cotton towelling that has been washed 25 times in an automatic front-loader using a heavy-duty detergent in the "boil" program. Cotton towelling with a very soft handle scoring "+6" was washed, as previously, 25 times and softened after each wash with 4.5 g of ditallowalkyldimethylammonium chloride added to a 30-l rinse bath in a bath ratio of 6:1, and thereafter dried in an automatic dryer. The results are set out in Table 1.

Example 2

Using the method of Example 1, terry towelling articles were treated after washing with a solution containing 0.15 g of fabric-finishing agent (commercially-available cationic guar derivative, Gendriv 162, General Mills Chemical Inc) per litre and the same tests were conducted. The results are also set out in Table 1.

Example 3

This example demonstrates the effectiveness of a composition in accordance with the invention. After washing, fabrics were treated with a solution containing, per litre, 0.09 g of the softening active agent of the composition in Example 1 and 0.075 g of the fabric-finishing active agent of Example 2. The test results are also set out in Table 1. It can be seen that both the drying capacity and the softness achieve much better scores than would have been expected from the effectiveness of the individual active agents of Examples 1 and 2. This result is all the more surprising because it was obtained using a concentration of each of these agents that was half that of the concentration of the agents in Examples 1 and 2. The handle was described as "full and plump", while an item that had been softened only was described by a fabric expert as "slightly waxy to greasy".

Examples 4 and 5

In these Examples, the active agent concentration was even lower than in Example 3. As can be seen in Table 1, this low active agent concentration still produced a favourable combination of properties in the treated towelling articles.

Examples 6 and 7

These Examples show that the character of the washed item can be adjusted over a wide range between soft and stiff by using different ratios of finishing agent to softening agent.

Table 1

Example	Softener (g/l)	Fabric-finishing agent (g/l)	Drying capacity (g)	Softness (score)
1	0.18 (1)	-	0.16	+5.1
2	_	0.15	0.72	-4.1
3	0.09 (1)	0.075	0.79	+3.4
4	-	0.015	0.80	-3.2
5	0.02 (2)	0.008	0.68	+1.7
6	-	0.03	0.84	-4.6
7	0.02 (2)	0.015	0.75	-3.1

- 1) Mixture of 7 parts by weight of ditallowalkyldimethylammonium chloride and 5 parts by weight of a condensation product of 1 mole of tallow and 1 mole hydroxyethylethylenediamine
- 2) Ditallowalkyldimethylammonium chloride

The compositions of the invention enable the handle of fabrics treated therewith to be adjusted in the range between soft and stiff, whilst retaining good absorbency. Scores with a "+" are predominantly soft and scores with a "-" represent a greater emphasis on fabric-finishing properties.

Example 8

This Example relates to a finished composition in accordance with the invention, whose fabric softening component consists of a cationic quaternary ammonium salt and a nonionic fatty acid condensation product and whose finishing component is a cationic guar derivative.

2.0% by weight distearyldimethylammonium chloride ("Arosurf TA 100", Ashland) condensation product of 1 mole tallow and 1 mole hydroxyethyl 1.5% by weight ethylenediamine cationic guar derivative ("Gendriv 162", General Mills Chemicals Inc) 3.5% by weight cetyl/stearyl alcohol with about 12 moles ethylene oxide ("Emulgin 0.4% by weight B1", Henkel) 0.4% by weight polyglycol ether, molecular weight 400 0.1% by weight formalin, 40% 0.2% by weight perfume Balance water.

When a product in accordance with the invention having the above composition was added to the last rinse of a washing program in an amount of from about 2 to 5 ml per litre of rinse water, pleasantly fragranced items of washing with a soft, full handle and excellent absorbency were obtained after drying.

Example 9

Another example of the invention is a product having the following composition:

6.0% by weight ditallowalkyldimethylammonium chloride (100%) used as an

approximately 75% paste, with isopropanol and water to balance

("Präpagen WK", Hoechst)

6.0% by weight cationic guar derivative ("Gendriv 458", General Mills Chemicals Inc)

0.25% by weight

perfume

0.1% by weight

formalin, 40%

0.1% by weight

sodium acetate

0.55% by weight

isopropyl alcohol

Balance

water